

Moulded foam prods., esp. of polystyrene foam - by extrusion, using mixt. of above 30 wt. per cent 1,1-difluoro-1-chloro-ethane and water and-or nitrogen as blowing agent

Patent number: DE3930594
Publication date: 1991-03-14
Inventor: KOLOSSOW KLAUS-DIETER (DE)
Applicant: GEFINEX JACKON GMBH (DE)
Classification:
- **international:** **B29C44/34; C08J9/12; B29C44/34; C08J9/00; (IPC1-7):**
B29C67/20
- **europaen:** B29C44/34F2; C08J9/12F
Application number: DE19893930594 19890913
Priority number(s): DE19893930594 19890913

Report a data error here

Abstract of DE3930594

Prodn. of moulded foam prods., esp. of polystyrene foam, comprises plastifying the plastic in an extruder and mixing with a blowing agent (I) which is more than 30% 1,1-difluoro-1-chloroethane (II), to form cells in the plastic; the novelty is that (I) also contains 0.1-15 wt.% water and/or 0.1-10 wt.% nitrogen. (I) contains up to 90 (pref. at least 70) wt.% (II); water-binding salts (III) are added to (I) and/or to the melt; the plastic melt also contains cell-nucleating additives (IV). USE/ADVANTAGE - Enables the prodn. of closed cell PU foam prods. with a blowing agent which is potentially even less damaging to the ozone layer than prior-art mixts. based on (II) since the other fluorocarbon constituents of these mixts. are replaced by water and nitrogen.

Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

This Page Blank (uspto)

⑬ BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENTAMT

⑫ **Offenlegungsschrift**
⑪ **DE 3930594 A1**

⑤ Int. Cl. 5:
B 29 C 67/20

⑳ Aktenzeichen: P 39 30 594.5
㉑ Anmeldetag: 13. 9. 89
㉒ Offenlegungstag: 14. 3. 91

DE 3930594 A1

㉓ Anmelder:
Gefinex Jackson GmbH, 4803 Steinhagen, DE

㉔ Vertreter:
Kaewert, K., Rechtsanw., 4300 Essen

㉕ Erfinder:
Kolossow, Klaus-Dieter, 3107 Hambühren, DE

⑤④ Herstellungsverfahren für Schaumkörper

Für die Herstellung von Polystyrolschaum wird nach der Erfindung ein Treibmittel verwendet, das einen extrem hohen Anteil an 1,1-Difluor-1-Chlorethan sowie Mischungsanteile von Wasserdampf und Stickstoff anstelle anderer ozonschichtschädigender Fluorkohlenwasserstoffe enthält.

DE 3930594 A1

BEST AVAILABLE COPY

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Formkörpern aus Polystyrolschaum oder dergleichen, wobei Kunststoff im Extruder plastifiziert und mit einem Treibmittel gemischt wird, das im Kunststoff Zellen bildet, wobei das Treibmittel zu mehr als 30% aus 1.1-Difluor-1-Chlorethan besteht.

Aus der FR-PS 12 15 410 und US-PS 32 87 477 sind bereits Zellkörper auf Basis von alkenylaromatischen Polymerisaten bekannt, die unter Verwendung von 1-Chlor 1,1,2,2,2-Pentafluoräthan als Treibmittel hergestellt worden sind. Dabei handelt es sich um Polystyrolschäume. Das Treibmittel steht ggf. in Mischung fluorierten und/oder chlorierten Verbindungen oder Kohlenwasserstoffen.

Auch aus der DE-A 21 53 190 ist die Herstellung (Extrusion) länglicher Schaumstoffkörper aus thermoplastischen alkenylaromatischen Polymeren bekannt, wobei ein Treibmittelgemisch verwendet wird, welches 25 bis 75 Gew.-% Dichlordifluormethan, Trichlorfluormethan, Dichlortetrafluorethan oder Mischungen davon und 75 bis 25 Gew.-% Methylchlorid, Äthylchlorid, Vinylchlorid oder Mischungen davon enthält.

Keine der oben genannten Druckschriften setzt sich gezielt mit einer Verminderung der Ozonschichtgefährdung auseinander. Dies war auch zum Zeitpunkt obiger Schutzrechtsanmeldungen noch lange nicht im Bewußtsein der mit der Schaumstoffherstellung befaßten Fachleute verankert.

Mit diesem Thema hat sich relativ früh die DE-PS 27 04 278 auseinandergesetzt. Dabei wurde die Erkenntnis offenbart, daß von einem Treibmittelgemisch aus

- 30 bis 70 Gew.-% 1.1-Difluor-1-Chlorethan und
- Methylchlorid, Ethylchlorid, Fluorchlormethan, Chlordifluormethan oder 1.1-Difluorethan ausgegangen werden muß. Bei dieser Mischung wird das Frigen 12 der oben beschriebenen anderen Treibmittelmischungen durch das 1.1-Difluor-1-Chlorethan ersetzt. Dies muß mehr oder weniger als zwangsläufiges Ergebnis einer Recherche zum Thema Ozongefährdung angesehen werden, denn ein US-Forschungsbericht, der IMOS-Report (Fluorocarbons and the Environment, Report of the Federal Task Force on Inadvertent Modifications of the Stratosphere) vom Juni 1975 schlägt vor, statt Frigen 12 weniger stabile Fluorkohlenwasserstoffe einzusetzen, insbesondere solche, die mehr als ein einziges Kohlenstoffatom und darüber hinaus noch Wasserstoffatome enthalten. Einer der einfachsten Vertreter dieser Stoffmasse ist das 1.1-Difluor-1-Chlorethan. Der Grund für die geringere Ozonschichtgefährdung liegt darin, daß die weniger stabilen Fluorkohlenwasserstoffe durch Reaktion mit Hydroxyl-Radikalen entfernt werden.

Aus den Auseinandersetzungen um das deutsche Patent 27 04 278 ist deutlich geworden, daß die dort vorgesehene spezielle Mischung als Auswahlerfindung angesehen werden kann. Dabei ist jedoch unberücksichtigt, daß diese Mischung mit den Mischungsbestandteilen R1 und R2 noch Fluorkohlenwasserstoffe mit hoher Ozonschichtgefährdung enthält.

Die Erfindung hat sich die Aufgabe gestellt, die Ozonschichtgefährdung noch bedeutend weiter zu verringern. Dabei geht die Erfindung von der Überlegung aus, die Mischungsanteile schädlicher Fluorkohlenwasser-

stoffe durch Inert-Gase zu ersetzen. Nach der Erfindung wird dabei auf Stickstoff und Wasserdampf zurückgegriffen. Der Wasserdampf entsteht aus Wasser. Voraussetzung ist allerdings, daß die Extrusionstemperatur — anders als bei der DE-PS 27 04 278 — deutlich über der Verdampfungstemperatur von Wasser bei den herrschenden Extrusionsdrücken liegt. Während in der DE-PS 27 04 278 noch von 100 bis 118°C Schäumungstemperatur ausgegangen wird, ist nach der Erfindung eine Temperatur im Extruder von mindestens 150°C, vorzugsweise etwa 200°C, vorgesehen. Insbesondere bei der im Bereich von 200°C ($\pm 10^\circ\text{C}$) liegenden Temperatur ist auch bei Extrusionsdrücken von mehreren 100 bar, z. B. 400 bar, eine ausreichende Verdampfung gewährleistet.

Zwar ist die Zumischung von Wasser beim Extrudieren bekannt, dies steht jedoch in einem ganz anderen Zusammenhang. Das Wasser dient in dem bekannten Einsatz zum Säubern der Kunststoffschmelze von Monomeren. Bei den Monomeren handelt es sich um Bestandteile, die z. B. für Lebensmittelverpackungen unerwünscht sind. Die Monomere werden mit Hilfe des Wassers entfernt, indem an geeigneter Stelle der Extrusionsstrecke nicht nur der Extrusionsdruck abgebaut, sondern darüber hinaus auch ein Vakuum angelegt wird. Aufgrund dessen werden die Wassermoleküle geradezu aus der Kunststoffschmelze herausgerissen.

Gleichwohl war die erfindungsgemäße Verwendung des Wassers als Treibmittel nicht naheliegend, weil die Fachwelt die Fluorkohlenwasserstoffe bislang als unverzichtbar ansieht. Darauf gibt auch die DE-PS 27 04 278 einen Hinweis, weil sie z. B. an verschiedenen Stellen auf die Stabilität der Zellenbildung hinweist.

Die ozonschichtgefährdenden Fluorkohlenwasserstoffe sind bislang deshalb so ideal für die Schaumherstellung, weil sie während des Extrudierens und auch noch beim Austreten aus dem Werkzeug eine richtige Viskosität sicherstellen. Dies ist möglicherweise auf ein Anlösen des Kunststoffes durch die Fluorkohlenwasserstoffe sowie auf eine vorteilhafte Abkühlung beim Austreten des Schaumes aus dem Werkzeug zurückzuführen. Beim Austreten aus dem Werkzeug findet eine Entspannung statt. Die Entspannung des Gases hat zwangsläufig eine Abkühlung zur Folge. Mit der Abkühlung wird die Zellstruktur festgelegt.

Voraussichtlich begründet sich das Vorurteil der Facheite zur Unverzichtbarkeit zumindest geringerer Bestandteile ozonschichtgefährdender Fluorkohlenwasserstoffe auch auf die besonders gute Mischung von Kunststoff mit diesen Fluorkohlenwasserstoffen als Treibmittel. Demgegenüber ist die ausreichende Mischung von Wasser und Kunststoffschmelze deutlich schwieriger. Nach der Erfindung werden diese Schwierigkeiten durch Verwendung eines Additives beseitigt. Als Additiv kann Talkum oder ein endothermes chemisches Treibmittel verwendet werden. Dabei handelt es sich z. B. um Zitronensäure oder Natriumbicarbonat.

Beides zerfällt bei 170 bis 180°C zu O_2 und H_2O . Bei dem Zerfallen entstehen Mikroporen, an denen sich das eigentliche Treibmittel anlagert. D. h. die Mikroporen sind sozusagen Keimbildner.

Auch das nach der Erfindung wahlweise zugesene Stickstoffgas ist als inertes Gas an sich verhältnismäßig schwierig in Mischung zu bringen. Dies läßt sich jedoch wiederum mit Additiven, ggf. auf mechanischem Wege sicherstellen.

Im übrigen zeigt sich, daß die erfindungsgemäße Treibmittelmischung bei Mischungsanteilen von

30% 1.1-Difluor-1-Chlorethan ansetzen kann, jedoch weiter über die z. B. in der DE-PS 27 04 278 vorgesehene Grenze von 70% hinausgehen kann. Die Obergrenze beträgt bei der erfindungsgemäßen Treibmittelmischung 90%, vorzugsweise mindestens 70%. D. h. ein möglich gutes und kommerzielles Ergebnis erfordert nach der Erfindung ein Treibmittelgemisch, das hinsichtlich des Hauptbestandteiles 1.1-Difluor-1-Chlorethan dort einsetzt, wo die Mischung nach der DE-PS 27 04 278 aufhört.

Der Mischungsanteil an H₂O beträgt nach der Erfindung 0,1 bis 15 Gew.-%, der von Stickstoff (N₂) 0,1 bis 10 Gew.-%. Beide Mischungsanteile sind relativ gering, die daraus resultierenden Gasmengen sind gegenüber dem Hauptbestandteil 1.1-Difluor-1-Chlorethan relativ um ein Vielfaches größer.

Der nach der Erfindung vorzugsweise hergestellte Polystyrolschaum ist ein geschlossen zelliger Schaum. Die Treibmittel verbleiben zumindestens zu einem wesentlichen Anteil in den Zellen. Bei dem Wasserdampf führt das nach Abkühlung des Schaumes zu einem Kondensieren. Vorzugsweise wird das anfallende Kondensat durch dem Treibgas oder dem Kunststoff zugemischte Salze gebunden, so daß in den Zellen Kristalle anfallen, die für die Isolierungswirkung unschädlich sind.

Geeignete Salze sind z. B. solche Salze auf Natriumbasis.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von Formkörpern aus Schaum, insbesondere Polystyrolschaum, wobei Kunststoff im Extruder plastifiziert und mit einem Treibmittel gemischt wird, das im Kunststoff Zellen bildet, wobei das Treibmittel zu mehr als 30% aus 1.1-Dichlorfluor-1-Chlorethan besteht, dadurch gekennzeichnet, daß das Treibmittel darüber hinaus 0,1 bis 15 Gew.-% H₂O und/oder 0,1 bis 10 Gew.-% N₂ enthält.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Treibmittel bis 90 Gew.-% 1.1-Difluor-1-Chlorethan enthält.
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß das Treibmittel mindestens 70 Gew.-% 1.1-Difluor-1-Chlorethan enthält.
4. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß dem Treibmittel und/oder der Schmelze wasserbindende Salze beigemischt sind.
5. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 4, gekennzeichnet durch keimzellenbildende Additive in der Kunststoffschmelze.

— Leerseite —

This Page Blank (uspto)